第29卷 第4期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 4
2015 年 4 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH April 2015

CTAB浓度和反应液的pH值对水热合成 $GdVO_4: Eu^{3+}$荧光粉性能的影响*

燕映霖[1] 王 娟[2] 王亮亮[2] 卢正欣[1] 任 冰[1] 许云华[1]

1. 西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048
2. 西安建筑科技大学材料与矿资学院 西安 710055

摘 要 使用氧化钆、氧化铕和偏钒酸铵为原料, 以CTAB为表面活性剂, 用水热合成法改变表面活性剂CTAB加入量和pH值, 制备出从微米尺度到纳米尺度的一系列 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 荧光粉。使用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和荧光光谱(PL)等测试手段对样品的物相、形貌、发光性能进行表征, 研究了表面活性剂CTAB浓度和反应液的pH值对 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 荧光粉形貌与性能的影响。结果表明, 反应液的pH值显著影响样品的晶粒尺寸, pH=1时得到了微米级的晶体颗粒, pH=4时得到边长为200 nm左右的晶片产物, 而在pH=7时得到尺度10−20 nm的小晶片, 在pH=10的碱性条件下出现了氢氧化物杂质。不同表面活性剂的加入量显著改变了晶体生长方向和团聚方式, 从而改变了样品的最终形貌。样品的发光性能随着晶粒尺寸和结晶度变化显著, 百纳米边长结晶良好的 $GdVO_4: Eu^{3+}$ 四方晶片的发光性能最为优良。

关键词 无机非金属材料, 稀土发光材料, 水热合成法, 钒酸钆, pH值, 表面活性剂

分类号 TB321, O613 文章编号 1005-3093(2015)04-0307-08

Influence of pH and CTAB on Luminescent Property of Hydrothermally Synthesized $GdVO_4: Eu^{3+}$ Phosphors

YAN Yinglin[1**] WANG Juan[2] WANG Liangliang[2] LU Zhengxin[1] REN Bing[1] XU Yunhua[1]

1. School of Materials and Engineering, Xi' an University of Technology, Xi' an 710048, China

2. Shaanxi Key Laboratory of Nano-Materials and Technology, Xi' an University of Architecture and Technology, Xi' an 710055, China

*Supported by National Natural Science Foundtion of China No. 51202179.

Manuscript received September 13, 2014; in revised form November 3, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13468830584, E-mail: yyl3550@xaut.edu.cn

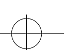
ABSTRACT Luminescent phosphors $GdVO_4: Eu^{3+}$ was prepared in solutions with different pH values by hydrothermal synthesis route using Gd_2O_3, NH_4VO_3 and Eu_2O_3 as precursors, and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as surfactant. The synthesized products were characterized in terms of morphology, structure and luminescent performance by means of XRD, SEM, TEM, and PL. The results show that in an acid solution with pH=1, the size of synthesized $GdVO_4: Eu^{3+}$ crystal grains is of micron scale; in a solution with pH=4 , their size shrinks to nano-scale; it turned out well-dispersed nano-flakes of about 50 nm in solution with pH=7; besides, in solution with pH=10, a certain amount of impurity $Gd(OH)_3$ was detected by XRD for the synthesized $GdVO_4: Eu^{3+}$ crystal grains. On the other hand, the surfactant affected obviously the final morphology of the synthesized $GdVO_4: Eu^{3+}$ crystal grains in terms of changes in the crystal growth direction and the aggregation shape, correspondingly, the luminescent properties were affected by grain size and crystallinity. It turned out that square $GdVO_4: Eu^{3+}$ nano-crystals with well crystallinity represented the optimal emission performance. But it is noted that the aggregation effect may weaken the luminescent property of the products.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, rare earth luminescent materials, hydrothermal synthesis, $GdVO_4$, pH values, surfactant

作为新型无机发光材料, 稀土离子掺杂的稀土钒酸盐具有丰富的f-f跃迁能级、多种多样的发光颜色、高量子效率和良好的热稳定性和化学稳定性[1-5]。在

* 国家自然科学基金51202179资助项目。
2014年9月13日收到初稿; 2014年11月3日收到修改稿。

本文联系人: 燕映霖



钒酸盐体系中掺铕离子的钒酸钆红色发光材料引起了人们的广泛关注[6-9], 因其优异的性能而有望应用在各种平板显示器面板[10]。稀土离子掺杂的钒酸钆材料具有闪烁晶体的特性[11], 可用于计算机断层摄影技术。与稀土掺杂钒酸钇材料相比, 钒酸钆材料具有更加优良的热性能, 在高温下具有更高的发光强度[12]。

近年来研究人员的目光集中在具有特殊形貌的钒酸钆材料的制备, 尤其是纳米钒酸钆材料的制备。受自然界矿物质形成过程的启发, 人们采用水热法制备了多种晶体材料。尤其是使用有机表面活性剂控制晶体的形核与生长, 并诱导晶体自主装成具有特殊形貌的新型样品[13-16]。Fan等[17]在溶液中加入十六烷基苯磺酸钠(SDS)、环己烷、正己烷, 采用水热法制备了四方锆石型 *t*-$LaVO_4$纳米晶体。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一种使用广泛的阳离子表面活性剂[18, 19], 用CTAB辅助的水热法可制备YVO_4: Eu^{3+}纳米发光材料[18]。Valentin Răditoiu等[19]加入CTAB制备出具有规则形貌的*α*-羟基氧化铁晶体。本文用CTAB辅助的水热法制备$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉, 研究反应液的pH值和CTAB浓度对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体生长的影响机理以及晶体形貌对发光性能的影响。

1 实验方法

实验用氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)为高纯试剂4N, 99.99%; 偏钒酸铵($NH_4VO_3\cdot6H_2O$)为分析纯AR, 纯度≥99%; 浓硝酸(HNO_3)为分析纯AR; 片状氢氧化钠(NaOH)为分析纯AR, 纯度≥96.0%; 无水乙醇(CH_3CH_2OH)为分析纯AR, 纯度≥99.7%; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分析纯AR, 纯度≥99%; 实验用蒸馏水为二次蒸馏水。

标准样品的制备: 将一定量的Gd_2O_3和Eu_2O_3放于烧杯中, 加入蒸馏水搅拌均匀后进行水浴加热, 逐滴加入浓硝酸溶液后搅拌至澄清, 配置成为一定浓度的$Gd(NO_3)_3$溶液(0.25 mol/L)和$Eu(NO_3)_3$溶液(0.125 mol/L)。将一定量的$NH_4VO_3\cdot6H_2O$(2.5 mmol)放入50 mL烧杯中, 加入10 mL蒸馏水后水浴加热, 搅拌均匀后加入9.5 mL上述$Gd(NO_3)_3$溶液和1 mL上述$Eu(NO_3)_3$溶液(此时Eu^{3+}掺杂浓度为5%), 逐滴加入NaOH溶液(1 mol/L)使pH值为特定值, 然后加入一定量的表面活性剂CTAB, 将其搅拌30 min后倒入聚四氟乙烯内衬的高压釜内, 密封后在180℃下反应24 h, 取出后冷却至室温, 将其离心分离后用酒精溶液和蒸馏水润洗2-3次。之后在80℃下干燥, 得到$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉。

系列一实验条件为: 加入0.4555 g(1.25 mmol)的CTAB, 调节pH=1, 4, 7, 10, 以研究pH值对晶体形貌的影响;

系列二实验条件为: 保持pH=1不变, 加入不同量的CTAB(0 mmol和2.5 mmol), 以观察表面活性剂浓度对样品晶体形貌的影响方式。

用D/Max2550型X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, Cu K_α射线源(λ=0. 15406 nm), 工作电压40 kV, 工作电流50 mA。用Quanta 200型扫描电子显微镜(加速电压15 kV)和JEM-2100F型透射电子显微镜(加速电压300 kV)检测样品的形貌。激发和发射光谱使用FLS920光谱仪进行检测, 并已校正。所有测试均在室温下进行。

2 结果和讨论

2.1 反应液的pH值对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体物相和形貌的影响

在水热合成制备方法中, pH值是非常重要的一项反应参数。pH值的变化, 显著影响目标样品的纯度、物相和形貌。因此本文先研究反应系统中溶液pH值对样品的影响, 分别制备pH值=1、4、7、10时的样品。

2.1.1 X射线衍射(XRD)分析 图1给出了180℃水热反应24 h后, 在1.25 mmol CTAB参与反应时, 不同pH值时的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉晶体的XRD图谱。由图1可以看出, 所有样品的衍射峰都清晰可辨, 通过与标准PDF卡片#17-0260对比可以发现, 除了pH=10时样品的XRD图谱中有一些杂峰

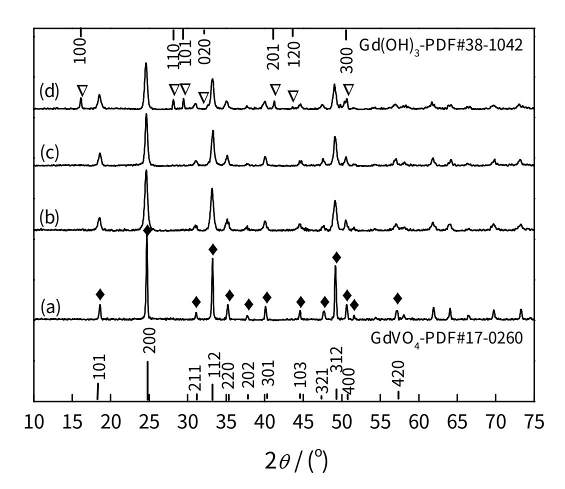


图1 使用1.25 mmol CTAB在180℃不同pH值条件下水热反应24 h的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of all $GdVO_4$: Eu^{3+} samples hydrothermally synthesized with 1.25 mmol CTAB at 180°C for 24 h with pH 1 (a), pH 4 (b), pH 7 (c) and pH 10 (d)

外, 在pH=1、4、7时都得到了纯的$GdVO_4$物相。但是衍射峰的强度逐渐降低, 峰的宽度也随之变宽。这是样品尺寸和结晶度变化的结果。在pH=10时, 经过Jade软件分析和与标准PDF卡片#38-1042对比, 样品的第二相为$Gd(OH)_3$。

对比样品的XRD图谱表明, 当pH=1时衍射峰既高且尖, 表明此时的荧光粉晶体颗粒尺寸较大且结晶度良好。当升高pH=4时衍射峰的强度有所下降, 宽度也有所加宽, 表明晶体尺寸有所细化, 但结晶度依然较高。pH=7时衍射峰强度到达最低点, 宽度却到达最高点, 预测此时的晶体尺寸继续变小且结晶度下降严重。pH=10, 根据衍射峰所示, 晶体结晶度继续下降, 峰宽继续加大, 表明晶体的尺寸依然很小, 但是由于OH^-浓度增加样品中出现了$Gd(OH)_3$杂相。

2.1.2 扫描电子显微镜(SEM)分析　图2给出了不同pH值条件下水热合成$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体的SEM照片。图2a为pH=1时$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体的形貌。可以看出, 得到了10μm左右粒径较大的复杂颗粒状晶体。图2b是图2a的高倍SEM照片, 清晰可见$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体颗粒呈现四方形轮廓, 层状堆积而成, 表面有一些角状突出, 也是四方形晶体的堆积生长造成的。pH=4时$GdVO_4$: Eu^{3+}粉体的照片模糊, 因为样品的晶体颗粒尺寸过于细小, 无法借助SEM技术观测到清晰的晶体颗粒形貌。pH=7时, 样品的情况与前者相似。图2c给出了pH=10时样品的SEM照片, 清晰可见有两种相异的形貌, 一种是细密的小晶粒, 而另一种是一维针状形貌的晶体, 与对应XRD图谱(图1d)结合分析, 表明这种针状晶体是$Gd(OH)_3$晶体。

2.1.3 透射电子显微镜(TEM)分析　图3给出了pH=4、7时水热合成$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体的透射电镜照片。其中图3a为pH=4时的$GdVO_4$: Eu^{3+}样品的透射电镜照片, 图中的主体是一颗四方形微米级的晶体颗粒, 其底面呈正方形边长约为400 nm, 厚度为200 nm左右。在图中仍可见一些细小颗粒团, 与标尺

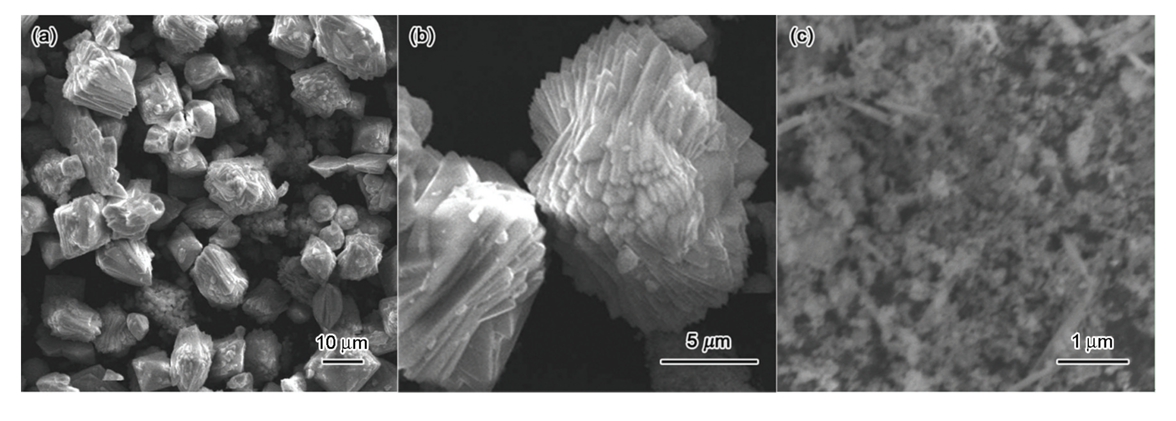


图2　使用1.25 mmol CTAB在180℃不同pH值条件下水热反应24 h得到的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的SEM像

Fig.2 SEM images of $GdVO_4$: Eu^{3+} samples hydrothermally synthesized with 1.25 mmol CTAB at 180°C for 24 h with pH 1 (a, b) and pH 10 (c)

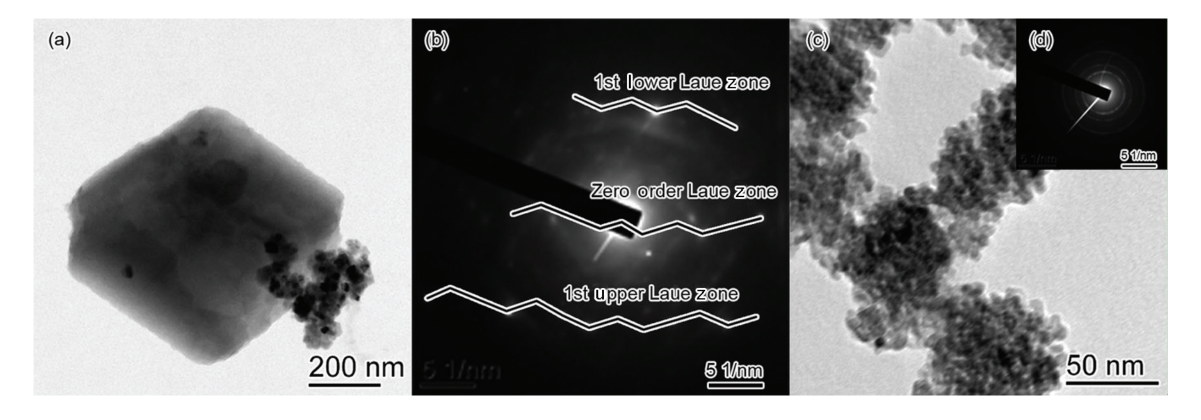


图3　使用1.25 mmol CTAB在180℃不同pH值条件下水热反应24 h的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的TEM像

Fig.3 TEM images of $GdVO_4$: Eu^{3+} samples hydrothermally synthesized with 1.25 mmol CTAB at 180°C for 24 h with different pH values: pH 4 (a), pH 7 (c), the corresponding SAED images: pH 4 (b) and pH 7 (d)

对比可以发现这些小颗粒的粒径已经小于100 nm。图3b是与此图对应的选区电子衍射花样(SAED)照片, 可见衍射花样是单晶花样。由于电子束入射方向与单晶的某一个晶向[*uvw*]偏离较大, 使高层倒易面上的倒易点与反射球相交, 形成了高阶劳厄带衍射花样。可以看到, ±1阶(也可能是±2阶)上的斑点与零阶斑点具有完全相同的对称性。主要斑点均出现在这套高阶花样上, 其它斑点则是该单晶上粘附的小颗粒造成的。花样中隐约出现的衍射线条为菊池线, 也说明晶体缺陷较少。由于晶体尺寸过大, 菊池线较弱。

图3c给出了pH=7时的$GdVO_4$: Eu^{3+}样品的透射电镜照片, 可见大量纳米级的细微晶片, 且这些细微晶片大都团聚为团状。可以清晰的观察到, 这些小晶片的粒径仅为10−20 nm, 其轮廓并不清晰, 形状也各异, 说明其结晶度并不高。以纳米晶团处为选区进行电子束衍射, 其花样图片如图3d所示。可见衍射花样为多个明暗各异的同心衍射环组成, 并伴随着若干明亮的衍射斑, 表明样品呈现多晶态, 其衍射花样与的晶体形貌分析相吻合。

2.1.4 反应液的pH值对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体形貌的影响　pH=1时, 样品颗粒呈现出层状堆积的八面体形貌, 晶粒尺寸在10~20 μm范围内; pH=4时样品中尺寸约为400 nm×400 nm×200 nm的四方体颗粒与50 nm左右的小晶粒共存; pH=7时样品全部为均匀的10−20 nm的纳米级小晶片。由此可见, 样品的粒径尺寸随着pH值得升高急剧下降。伴随着晶粒尺寸的下降, 还有晶体结晶度的下降。其原因是, 反应溶液的pH值影响钒氧基团在溶液中的存在形式, 进而影响反应过程。pH=1时, 钒氧根以VO_2^+为主要存在形式, 而pH=4时以$V_3O_9^{3-}$为主要存在形式, pH>7后则以VO_4^{3-}为主要存在形式[24]。溶液中的反应过程也从pH<7时的均相沉淀产生$GdVO_4$转变为pH>7时先形成$Gd(OH)_3$晶核后转变为$GdVO_4$[25]。另外, OH^-会吸附在晶体表面[26]导致晶体长大困难。

2.2 CTAB对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体物相与形貌的影响

从上述研究发现, pH=1时$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体生长最为完善, 晶粒尺寸也较大, 因此选择pH=1为固定反应环境, 改变反应中加入的CTAB摩尔量, 研究表面活性剂CTAB对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体晶体生长和最终形貌的影响。

2.2.1 X射线衍射(XRD)分析　图4给出了反应液pH=1、加入不同摩尔量CTAB参与反应、180℃水热反应24 h后$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉晶体的XRD图谱。可以看出, 三个样品的衍射峰都清晰可辨, 与标准PDF卡片#17-0260对比可以发现都是纯相的$GdVO_4$。但是衍射峰的强度逐步升高, 是样品尺寸和结晶度的变化结果。对比三种条件下得到的样品XRD图谱可知, 随着表面活性剂CTAB加入量的增加衍射峰强度逐步提高, 但其峰宽度基本不变, 说明随着表面活性剂的加入样品的结晶度升高, 但是晶粒尺寸变化不明显。

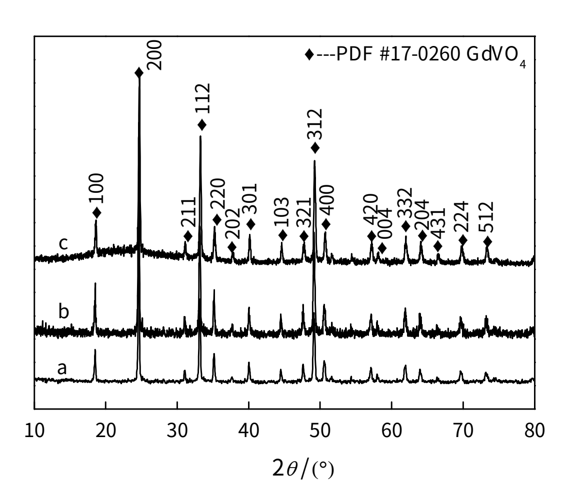


图4　加入不同量的CTAB在180℃、pH =1条件下水热反应24 h的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of all $GdVO_4$: Eu^{3+} samples hydrothermally synthesized with different amounts of CTAB at 180°C for 24 h under pH 1: without CTAB (a), CTAB 1.25 mmol (b) and CTAB 2.5 mmol (c)

2.2.2 扫描电子显微镜(SEM)分析　图5给出了加入不同量的表面活性剂CTAB、在相同条件下$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体的SEM照片。从图中可见, 随着CTAB加入量的增加样品的形貌产生较大的变化。当反应中不加入CTAB时样品颗粒形貌多为八面体靠垫状的晶粒(图5a)。而在加入1.25 mmol CTAB后样品虽然仍保持八面体形貌, 但其晶粒重叠堆积生长现象非常明显, 呈现出层状四方片堆叠状的晶粒形貌(图5b)。从图5c中可以看出, CTAB加入量加倍后(2.5 mmol), 样品的晶体形貌发生剧变, 呈现出类球形的形貌特征, 球形大颗粒之间有一些小八面体颗粒团聚在一起。

2.2.3 CTAB对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体生长过程的影响　根据上述的实验结果进行分析, 验证了表面活性剂CTAB的加入的确起到了影响晶体生长过程的作用, 改变了最终样品的微观组织形貌。

从实验结果可知, $GdVO_4$: Eu^{3+}晶体在不受CTAB影响时会自然生长为八面体颗粒, 如图5a所示。加入与反应物等摩尔量(1.25 mmol)的CTAB后晶体生长过程中在八面体的腰线处产生层状位错,

继续向八面体形貌生长, 最终层数增加, 每一层又有一定的旋转, 形成一个类似多个四方片状晶体堆叠在一起的有趣形貌, 如图5b所示。而将CTAB加入量加倍后, 反应溶液中的表面活性剂浓度超过其临界胶束浓度, 表面活性剂在溶液中成胶团状存在, 大量胶团的存在, 限制了$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体的自由长大, 因此多呈现出较小的八面体颗粒。这些八面体小颗粒有粘附在胶团表面, 团聚起来, 最终就形成了球状形貌。由于胶团在高温处理后蒸发消失, 其中一些球状产物还表现出空心的特征(图5c)。CTAB加入量对$GdVO_4$: Eu^{3+}晶体生长的影响的原理图, 如图6所示。

2.3 $GdVO_4$: Eu^{3+}晶体形貌对其发光性能的影响

2.3.1 $GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的激发光谱　图7a给出了不同pH值下水热合成的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的激发光谱, 在室温下618 nm处监测到对应$^5D_0$→$^7F_2$跃迁的激发峰。该激发光谱表现为一个宽的激发带, 从250 nm到340 nm之间, 这是VO_4^{3-}电荷转移跃迁(CT)引起的。据文献[4, 19], 常见的Eu^{3+}的f-f跃迁峰在的检测中并没有检出, 说明Eu^{3+}的f-f跃迁强度过低, 弱于仪器的检测极限。VO_4^{3-}电荷转移跃迁(CT)的激发带正好处于紫外区, 因此可高效地应用于紫外LED芯片中, 发出明亮的红光。对比不同pH值得到的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的激发光谱强度, 可以发现, pH=1时得到的层叠八面体晶粒的激发强度居中, pH=4时得到的四方片状晶体的激发强度最高, 而pH=7时得到的纳米片状晶体的激发强度突然下降。其原因是, 当产物为微米级别的颗粒时, 粒径较大, 表面发光中心离子浓度低, 而粒径下降到百纳米级时, 晶体结构更加规整, 晶体表面的发光中心浓度提高, 激发活性较高。进一步缩小粒径, 纳米片状晶体的结晶度低, 晶界过多, 晶界猝灭导致了激发强度较低。

图7b给出了不同CTAB加入量条件下水热合成的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的激发光谱, 也在室温下618 nm处监测到了对应$^5D_0$→$^7F_2$跃迁的激发峰。但是, 对比实验结果发现, 随着表面活性剂的加入量增加激发峰强度逐渐增强, 且最强点位置产生了明显的蓝移。其原因是, 随着表面活性剂加入量的增加晶体颗粒的尺寸有所下降, 且晶体结构对称性下降这两种变化都有利于增大材料比表面积, 提高了激发效率, 因此样品的激发峰强度逐步增强。另外, 加入表面活性剂使晶格产生了一定程度的畸变。且畸变程度逐步增大, 从规则的八面体畸变为层状四方片堆叠状, 再变为球状及细小颗粒状。这些畸变导致的晶粒尺寸下降、比表面积增加和晶体缺陷增加, 使激发峰最强点位置发生了蓝移[1, 20]。

2.3.2 $GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的发射光谱　图8给出了不同pH值下水热合成的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉用在室温下314 nm紫外光激发后的发射光谱, 可见在

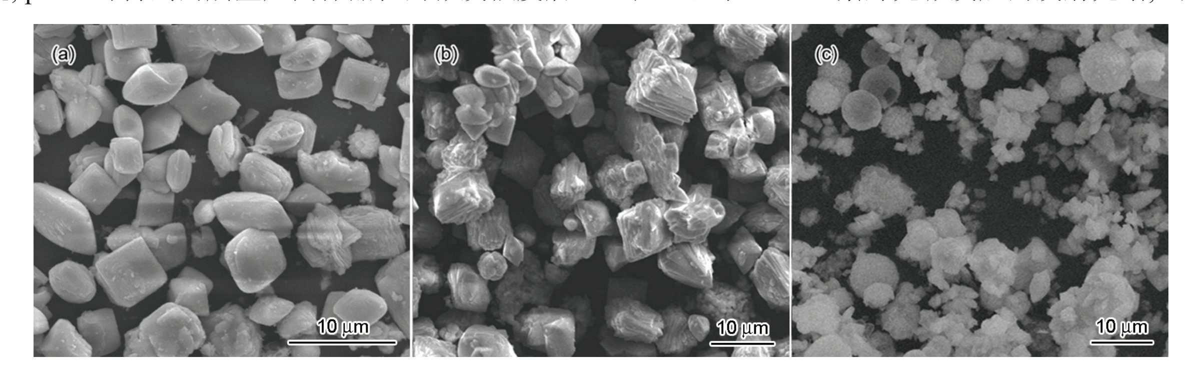


图5 加入不同量的CTAB在180℃\pH =1条件下水热反应24 h的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的SEM像

Fig.5 SEM images of $GdVO_4$: Eu^{3+} samples hydrothermally synthesized with different amounts of CTAB at 180°C for 24 h in pH 1: without CTAB (a), 1.25 mmol CTAB (b) and 2.5 mmol CTAB (c)

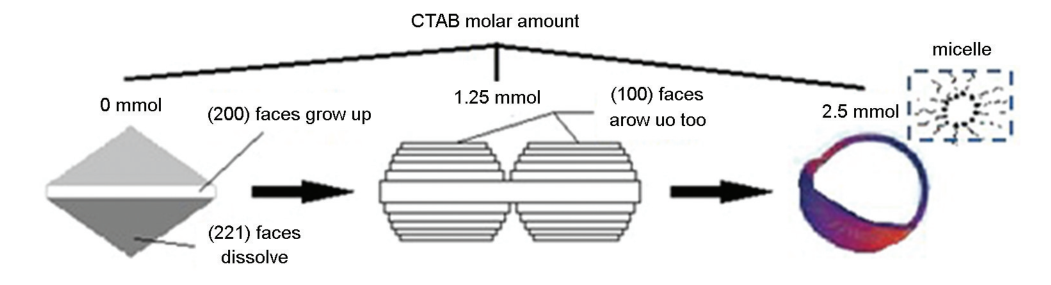
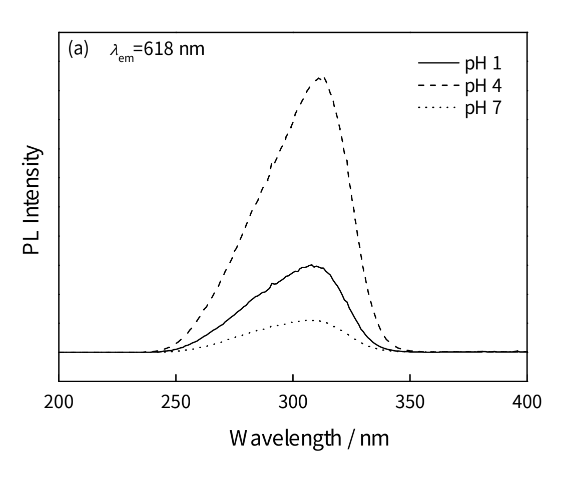


图6 CTAB影响$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉晶体生长的原理图

Fig.6 Schematic diagram of effect of CTAB on $GdVO_4$: Eu^{3+} crystal growth



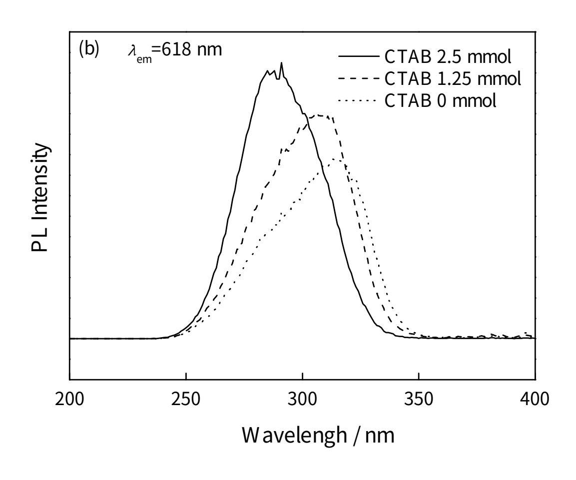
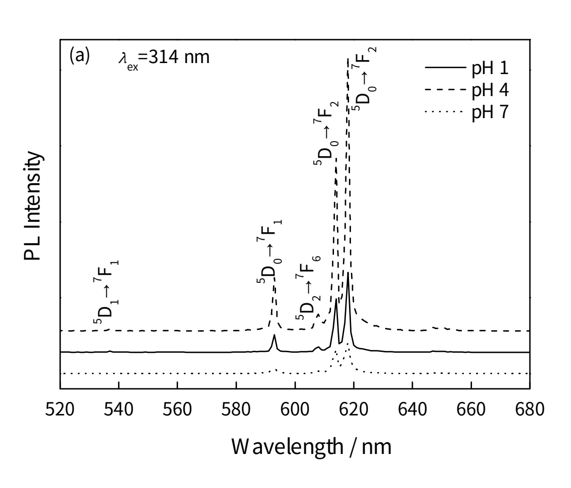


图7 在180℃在不同pH值或不同CTAB加入量条件下水热反应24 h的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的激发光谱图

Fig.7 Excitation spectra of $GdVO_4$: Eu^{3+} powders synthesized at 180℃ for 24 h in different pH values (a) and using various amounts of CTAB (b)



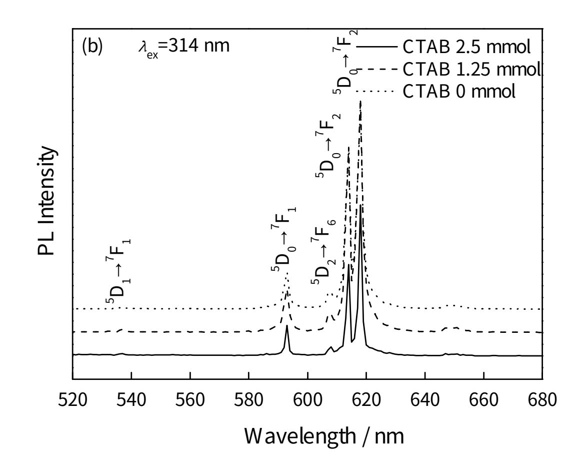


图8 在180℃在不同pH值或不同CTAB加入量条件下水热反应24 h的$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉的发射光谱图

Fig.8 Emission spectra of $GdVO_4$: Eu^{3+} powders synthesized at 180℃ for 24 h in different pH values (a) and using various amounts of CTAB (b)

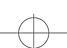
594 nm, 608 nm, 615 nm和618 nm处有4个明显的发射峰。根据相关文献介绍[26], 其中615 nm和618 nm同属于Eu^{3+}离子的$^5D_0$→$^7F_2$电偶极跃迁, 强度都比较高, 618 nm的发射强度最强。而594 nm发射对应着Eu^{3+}离子的$^5D_0$→$^7F_1$磁偶极跃迁。Eu^{3+}离子的$^5D_0$→$^7F_2$跃迁对发光中心周围的化学环境及其对称性非常敏感, 而$^5D_0$→$^7F_1$跃迁不敏感。由此可以判断Eu^{3+}在晶体中所处格位的对称性。得到的光谱中$^5D_0$→$^7F_2$跃迁强度明显高于$^5D_0$→$^7F_1$跃迁强度, 表明掺杂的Eu^{3+}离子主要处于非反演对称中心Gd^{3+}格位上。荧光粉在314 nm紫外光照射下应主要发出红色光。

通过对图8a中不同pH值的样品的发射光谱进行对比, 其变化规律与激发光谱的变化规律相似: pH=1时, 层叠八面体形貌的样品发光光谱强度适中, pH=4时边长百纳米的四方片状晶体的发光光谱强度为本次试验样品中最高的, 而pH=7时的纳米微晶团状样品的发光光谱强度很弱, 甚至低于pH=1时的大颗粒晶体的发光光谱强度。综上所述, 可以认定样品晶粒尺寸对其发光性能有着显著的影响。

对比图8b中不同量CTAB得到的样品发射光谱表明, 加入1.25 mmol CTAB时的发射光谱强度最高, 其次是不加入CTAB时的样品, 而加入2.5mmol-CTAB的样品发射光谱较弱。对比图7b发现, 这是发射光谱选择的激发波长固定在314 nm的结果。

3 结　论

用CTAB辅助的水热合成法可制备$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉, 反应液的pH值显著影响样品在溶液中的成核率, 进而决定样品最终的晶粒尺寸。通过加入不同浓度的CTAB, 在pH=1时可制备出多种形貌的样品。表面活性剂CTAB的加入改变了样品的晶体生



长方式与自组装方式。$GdVO_4$: Eu^{3+}荧光粉以Eu^{3+}的$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$跃迁为主, 掺杂的$Eu^{3+}$离子主要处于非反演对称中心$Gd^{3+}$格位上。荧光粉在314 nm紫外光照射下应主要发出红色光。样品的形貌对发光性能有显著的影响, 形貌规则、结晶度高的样品具有较优良的发光性能。

参 考 文 献

1 XIAO Linjiu, SUN Yanbin, QIU Guanming, CHEN Yongjie, DAI Shaojun, Advance in study on nanoscale rare earth luminescent materials, Rare Earth, **23**(4), 46(2002)
(肖林久, 孙彦彬, 邱关明, 陈永杰, 代少俊, 纳米稀土发光材料的研究进展, 稀土, **23**(4), 46(2002)

2 SUN Yanbin, QIU Guanming, CHEN Yongjie, GENG Xiujuan, DAI Shaojun, Synthetic methods of rare earth luminescent materials, Rare Earth, **24**(1), 43(2003)
(孙彦彬, 邱关明, 陈永杰, 耿秀娟, 代少俊, 稀土发光材料的合成方法, 稀土, **24**(1), 43(2003))

3 NIU Shuyun, HAN Yan, FU Xiaoyan, ZHANG Hongwu, XIN Qin, Preparation of nanosized YVO_4: Ln and spectral difference between nanosized and bulk YVO_4: Ln (Ln = Eu, Tm, Dy), Rare Earth, **26**(1), 14(2005)
(牛淑云, 韩　燕, 付晓燕, 张洪武, 辛　勤, 纳米YVO_4: Ln^{3+}(Ln=Eu, Tm, Dy) 发光粉的研制及与相应块体发光粉的光谱对比, 稀土, **26**(1), 14(2005))

4 SHEN Leijun, ZHAO Zengqi, LI Bo, ZHOU Yongbo, ZHANG Guobin, GAO Lele, WANG Zhongzhi, A study of synethesis and VUV spectral characteristics of YVO_4: Er^{3+} phosphor, Rare Earth, **32**(1), 37(2011)
(沈雷军, 赵增祺, 李　波, 周永勃, 张国斌, 高乐乐, 王忠志, YVO_4: Er^{3+}的合成及真空紫外发光性质的研究, 稀土, **32**(1), 37 (2011))

5 LIU Ronghui, HUANG Xiaowei, HE Huaqiang, ZHUANG Weidong, HU Yunsheng, LIU Yuanhong, Prospect and advances of technique and market of rare earth, Journal of the Chinese Society of Rare Earth, **30**(3), 265(2012)
(刘荣辉, 黄小卫, 何华强, 庄卫东, 胡运生, 刘元红, 稀土发光材料技术和市场现状及展望, 中国稀土学报, **30**(3), 265(2012))

6 Yan B, Su X Q, Chemical co-precipitation synthesis and photoluminescence of $LnP_xV_{1-x}O_4$: Dy^{3+} (Ln=Gd, La) derived from assembling hybrid precursors, Journal of Alloys and Compounds, **431**(1-2), 342(2007)

7 Jong Won Chung, Hyun Kyung Yang, Byung Kee Moon, Byung Chun Choi, Jung Hyun Jeong, Jong Seong Bae, Kwang Ho Kim, The dependence of temperature synthesis of $GdVO_4$: Eu^{3+} nanoparticle phosphors by solvothermal method, Current Applied Physics, **9** (3), S222(2009)

8 R. Calderón-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales, Hydrothermal processes for Tm^{3+}-doped $GdVO_4$ nanocrystalline morphologies and their photoluminescence properties, Physics Procedia, **8**, 109(2010)

9 Xin H, Lin L X, Wu J H, Yan B, Hydrothermal synthesis and multicolor photoluminescence of $GdVO_4$: Ln^{3+} (Ln = Sm, Dy, Er) sub-micrometer phosphors, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **22**(9), 1330(2011)

10 Tang S, Huang M L, Wang J L, Yu F D, Shang G L, Wu J H, Hydrothermal synthesis and luminescence properties of $GdVO_4$: Ln^{3+} (Ln= Eu, Sm, Dy) phosphors, Journal of Alloys and Compounds, **513**, 474(2012)

11 J. Leppert, S. Peudenier, E. Bayer, B. C. Grabmaier, G. Blasse, Time-resolved emission spectroscopy of gadolinium vanadate ceramics, Applied Physics A, **59**, 69 (1994)

12 Liu B, Shi C S, Zhang Q L, Chen Y H, Temperature dependence of $GdVO_4$: Eu^{3+} luminescence , Journal of Alloys and Compounds, **333**, 215(2002)

13 Zhao Z X, Zhang L, Dai H X, Du Y C, Meng X, Zhang R Z, Liu Y X, Deng J G, Surfactant-assisted solvo- or hydrothermal fabrication and characterization of high-surface-area porous calcium carbonate with multiple morphologies, Microporous Mesoporous Materaterials, **138**, 191 (2011)

14 Wang M, Gao Y F, Dai L, Cao C X, Guo X H, Influence of surfactants on the morphology of SnO_2 nanocrystals prepared via a hydrothermal method, Journal of Solid State Chemistry, **189**, 49(2012)

15 Wang J, Mirabbos Hojamberdiev, Xu Y H, Effects of different organic additives on the formation of YVO_4: Eu^{3+} microspheres under hydrothermal conditions, Solid State Sciences, **13**(7): 1401(2011)

16 Altug S. Poyraz, Cemal Albayrak, Ömer Dag, The effect of cationic surfactant and some organic/inorganic additives on the morphology of mesostructured silica templated by pluronics, Microporous and Mesoporous Materials, **115**(3), 548(2008)

17 Fan W L, Song X Y, Sun S X, Zhao X, Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of zircon-type $LaVO_4$ nanowires, Journal of Solid State Chemistry, **180**, 284(2007)

18 Wang J, Mirabbos Hojamberdiev, Xu Y H, CTAB-assisted hydrothermal synthesis of YVO_4: Eu^{3+} powders in a wide pH range, Solid State Sciences, **14**(1), 191(2012)

19 Valentin Răditoiu, Lucian Diamandescu, Mihai Cosmin Corobea, Alina Răditoiu, Nicolette Popescu-Pogrion, Cristian Andi Nicolae, A facile hydrothermal route for the synthesis of α-FeOOH with controlled morphology, Journal of Crystal Growth, **348**(1), 40(2012)

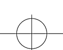
20 R. C. Ropp, B. Carroll, Precipitation of rare earth vanadates from aqueous solution, Journal of Inorganic and Nuclear Chemmistry, **39** (8), 1303(1977)

21 LI Yanhong, ZHANG Yongming, MA Jing, LU Haiyan, Hydrothermal synthesis and luminescence properties of $GdVO_4$: Eu^{3+} nanophosphors with different sizes, Journal of Synthetic Crystals, **40**(4), 990(2011)
(李艳红, 张永明, 马　晶, 陆海燕, 水热法制备不同粒度$GdVO_4$: Eu^{3+}纳米荧光粉及发光性能研究, 人工晶体学报, **40**(4), 990 (2011))

22 Tang S, Huang M L, Wang J L, Yu F D, Shang G L, Wu J H, Hydrothermal synthesis and luminescence properties of $GdVO_4$: Ln^{3+} (Ln = Eu, Sm, Dy) phosphors, Journal of Alloys and Compounds, **513**, 474(2012)

23 Zhang Q L, Guo C X, Shi C S, Lu S Z, High-resolution photoluminescence spectrum of $GdVO_4$: Eu^{3+}, Journal of Alloys and Compounds, **309**(1-2), 10(2000)

24 ZHANG Jilin, HONG Guangyan, Progress on the study of na-



noscale rare earth luminescent materials, Chinese Journal of Luminescence, **26**(3), 285(2005)
(张吉林, 洪广言, 稀土纳米发光材料研究进展, 发光学报, **26**(3), 285(2005))

25 WANG Yuhua, YUAN Tengzhong, DU Yunkun, Photoluminescence of trivalent europium ion doped $GdAl_3(BO_3)_4$ phosphor, Journal of Inorganic Materials, **19**(4), 772(2004)
(王育华, 远藤忠, 都云昆, $GdAl_3(BO_3)_4Eu^{3+}$荧光粉的光致发光特性, 无机材料学报, **19**(4), 772(2004))

26 BAI Haiying, LIU Guixia, WANG Jinxian, DONG Xiangting, YU Wensheng, Hydrothermal synthesis and properties of YVO_4: Eu^{3+} ordered nanospheres and coating $GdVO_4$ on their surface, Journal of Inorganic Materials, **28**(10), 2155(2012)
(白海英, 刘桂霞, 王进贤, 董相廷, 于文生, YVO_4: Eu^{3+}有序纳米球及其表面包覆$GdVO_4$的水热合成与性能研究, 无机化学学报, **28**(10), 2155(2012))

